

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-81584

(43)公開日 平成8年(1996)3月26日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K 7/18	K C L			
C 0 8 L 101/00				

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 18 頁)

(21)出願番号	特願平6-317482	(71)出願人	000193601 水澤化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号
(22)出願日	平成6年(1994)9月12日	(72)発明者	阿部 潔 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(72)発明者	鈴木 一彦 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(72)発明者	小川 寛 東京都中央区日本橋室町4丁目1番21号 水澤化学工業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 樹脂用配合剤組成物

(57)【要約】

【目的】 真球状の多孔質球状シリカ粒子乃至ケイ酸塩粒子を主成分とする、樹脂中への分散性、スクラッチ性及び配合効果の速効性と持続性に優れた樹脂用配合剤組成物を提供する。

【構成】 比表面積が50乃至800m<sup>2</sup>/g、細孔容積が0.2乃至2cc/gである真球状多孔質非晶質シリカ及び該シリカ表層に周期律表第II族金属のケイ酸塩が形成された球状粒子が可塑剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤及び低融点樹脂等の有機成分で結着された粉粒体状の樹脂用配合剤組成物。

【効果】 本発明による樹脂用配合剤組成物を樹脂に配合する事により、分散性、スクラッチ性、透明性及び耐ブリード性の優れた樹脂フィルムを得る事ができた。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2$  :  $\text{MO} = 100 : 0$ 乃至 $50 : 50$ の組成(式中Mは周期律表第II族金属を表す)のシリカ或いはケイ酸塩から成り、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶性であり、個々の粒子が独立した明確な球状で該粒子の長径( $D_L$ )及び短径( $D_S$ )の比( $D_S/D_L$ )で表される真球度が0.8乃至1.0で式

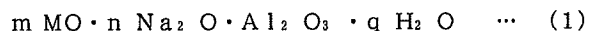
$$D_{25}/D_{75}$$

式中、 $D_{25}$ がコールターカウンター法による体積基準の累積粒度分布曲線の25%値の粒径を表し、 $D_{75}$ はその75%値の粒径を表す。

で定義される粒度分布のシャープ度が1.2乃至2.0であり、BET比表面積が30乃至800 $\text{m}^2/\text{g}$ で且つ液浸法で測定した屈折率が1.40乃至1.55の範囲にあり、且つ窒素吸着法で測定して、細孔半径10乃至100Åに細孔容積分布のピークを有し且つ0.2乃至2.0 $\text{cc/g}$ の細孔容積を有する多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子或いは該多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子と他の充填剤及び顔料の少なくとも1種との組合せを無機成分として含有し、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤及び低融点樹脂の少なくとも1種を有機成分として含有し、且つ前記無機成分は有機成分を介して結着されて粉粒体を形成していることを特徴とする樹脂用配合剤組成物。

【請求項2】 前記多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子は、水溶性高分子を凝集成長剤として製造したケイ酸アルカリの部分乃至完全中和物から成る粒状物或いはこの粒状物と周期律表第II族金属の水酸化物または塩とを水性溶媒中で反応させることにより得られたものである請求項1記載の樹脂用配合剤組成物。

\*



式中、Mは2価金属の1種又は2種以上から成る金属であり、 $m+n$ は1.1±0.2の数であって、 $m:n$ の比は10:0乃至1:9の範囲内にあり、 $p$ は4±1.5の数であり、 $q$ は0.5以下の数である、

の化学組成を有し、X線回折学的に実質上非晶質であり、個々の粒子が全体として明確な球状形状とギザギザの表面とを有し、且つRH90%、室温及び48時間の条件で13%以下の吸湿量と1.48乃至1.61の屈折率とを有する非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子或いは該非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子と他の充填剤及び顔料の少なくとも1種との組合せを無機成分として含有し、可塑性、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤及び低融点樹脂の少なくとも1種を有機成分として含有し、且つ前記無機成分は有機成分を介して結着されて粉粒体を形成していることを特徴とする樹脂用配合剤組成物が記載されている。

【0006】

2

\*【請求項3】 ケイ酸塩がフィロケイ酸マグネシウムから成る請求項1記載の樹脂用配合剤組成物。

【請求項4】 ケイ酸塩がフィロケイ酸亜鉛又は含アルミニウムフィロケイ酸亜鉛から成る請求項1記載の樹脂用配合剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂用配合剤組成物に関し、より詳細には、特異な多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子を含有し且つ該粒子や他の配合成分の樹脂中への分散性を向上させ且つその機能性を向上させた樹脂用配合剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 球状の非晶質シリカやケイ酸塩の球状粒子は、種々の重合体フィルムやその他の樹脂乃至ゴム等に対する充填剤、化粧料に対する充填剤、香料や薬品類に対する支持担体、クロマトグラフィ用充填剤等の用途に広く使用されている。

【0003】 この非晶質シリカ乃至ケイ酸塩の球状粒子は、有機珪素化合物の加水分解による方法や立方体乃至球体の粒子形態を有する結晶性ゼオライトを、その結晶構造が実質的に破壊されるがその粒子形態が実質上損なわれない条件下に酸で中和して、該ゼオライト中のアルカリ金属分を除去することにより製造する方法が知られている。

【0004】 特開昭62-62842号公報には、上記酸処理による非晶質アルミノシリケートを脂肪酸アミド及び帯電防止剤と共にポリエチレンに配合したポリエチレン樹脂組成物が記載されている。

【0005】 特公平5-69865号公報には、下記式、

\*

【発明が解決しようとする問題点】 上記非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子は、ブリード性の強い有機化合物でも樹脂中によく分散させることが可能であるという利点を有しているが、この非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子は、樹脂フィルム中に配合しフィルムをこすり合わせたとき、フィルムを傷つける傾向があり、非晶質シリカ・アルミナ系球状粒子に代わる他の無機球状粒子と有機配合剤との樹脂用配合剤が望まれている。

【0007】 本発明者らは先に、ケイ酸アルカリの酸による部分中和に際して、水溶性有機高分子或いは水溶性有機高分子と非晶質シリカ核剤の組合せを共存させると、ケイ酸アルカリの部分中和物が、収率よく定形の多孔質球状粒状物に生長することを見いだした。更に、この多孔質シリカ球状粒子は、周期律表第II族金属と容易に反応して上記の粒子構造を備えたケイ酸塩粒子となることも見いだした。

【0008】 本発明者らは、今回、上記の特定の多孔質

球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子に樹脂配合用有機成分を加え、これを粉粒体としたものは、樹脂中への分散性と、配合効果の速効性と持続性とを組み合わせたに優れておりと共に、フィルム等の成形体表面を傷つけないという耐傷性乃至擦傷性にも優れていることを見いだした。

【0009】即ち、本発明の目的は、樹脂中への分散性と、配合効果の速効性と持続性とを組み合わせたに優れておりと共に、配合した樹脂フィルム等の成形体表面を傷つけないという耐傷性乃至擦傷性にも優れている樹脂用配合剤組成物を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明で使用する無機基本粒子は、酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 100 : 0$ 乃至 $50 : 50$ の組成（式中Mは周期律表第II族金属を表す）のシリカ或いはケイ酸塩から成り、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶性であり、個々の粒子が独立した明確な球状で該粒子の長径（ $D_L$ ）及び短径（ $D_S$ ）の比（ $D_S / D_L$ ）で表される真球度が0.8乃至1.0で且つ式

$D_{25} / D_{75}$

式中、 $D_{25}$ がコールターカウンター法による体積基準の累積粒度分布曲線の25%値の粒径を表し、 $D_{75}$ はその75%値の粒径を表す。

で定義される粒度分布のシャープ度が1.2乃至2.0であり、BET比表面積が $50$ 乃至 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ で且つ屈折率が1.40乃至1.55の範囲にあり、且つ窒素吸着法で測定して、細孔半径 $10$ 乃至 $100 \text{ \AA}$ （オンゲストローム）に細孔容積分布のピークを有し且つ0.2乃至 $2.0 \text{ cc} / \text{g}$ 、特に $0.3$ 乃至 $1.0 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容積を有する多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子である。或いは該多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子と他の充填剤及び顔料の少なくとも1種との組合せを無機成分として含有し、可塑性、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤及び低融点樹脂の少なくとも1種を有機成分として含有し、且つ前記無機成分は有機成分を介して結着されて粉粒体を形成していることを特徴とする樹脂用配合剤組成物が提供される。

【0011】本発明に用いる多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子は、水溶性高分子を凝集成長剤として製造したケイ酸アルカリの部分乃至完全中和物から成る粒状物或いはこの粒状物と周期律表第II族金属の水酸化物または塩とを水性溶媒中で反応させることにより得られたものであることが好ましい。

【0012】

【作用】本発明の組成物に用いる無機粒子は、酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 100 : 0$ 乃至 $50 : 50$ の組成（式中Mは周期律表第II族金属を表す）の組成のシリカ或いはケイ酸塩から成る、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶性の粒子であり、前記従来技

術の非晶質シリカ・アルミナ粒子とはベース組成の異なる樹脂配合剤を提供するものである。即ち、アルミナを含有する無機粒子は一般に固体酸の性質が強いが、本発明は固体酸的な特性が望ましくない配合用途に使用できるカテゴリーの異なる樹脂配合剤を提供するものである。

【0013】本発明に用いる無機粒子は、個々の粒子が独立した明確な球状で、該粒子の長径（ $D_L$ ）及び短径（ $D_S$ ）の比（ $D_S / D_L$ ）で表される真球度が0.8乃至1.0で且つ式 $1 (D_{25} / D_{75})$ で定義される粒度分布のシャープ度が1.2乃至2.0であることが第一の特徴である。即ち、この無機粒子は球状でしかも粒度のシャープさに優れているため、それ自体の流動性に優れていると共に、樹脂とのブレンド性や樹脂中への分散性にも優れている。また、樹脂中へ配合したとき、フィルム表面に露出しても、こすりあわせてもフィルム表面を傷つける傾向が少ない。

【0014】添付図面1を参照されたい。「図1」及び「図2」は、本発明に用いる多孔質球状非晶質シリカ及びケイ酸塩の粒子構造を示す走査型電子顕微鏡写真（倍率 $10000$ ）であり、これらの粒子はほぼ球形の揃った粒子形状をしていることが了解される。

【0015】また、「図3」は、本発明に用いる多孔質球状シリカの体積基準の粒度分布曲線である。このグラフから、本発明に用いる粒子は、単分散に近い均質な粒度分布を有していることがわかる。

【0016】一般に、粒径（粒度）の均斉さの程度は、積算粒度分布曲線における積算値25%対応粒径（ $D_{25}$ ）と同曲線における積算値75%対応粒径（ $D_{75}$ ）との比（ $D_{25} / D_{75}$ ）で評価できる。即ち、この値が、小さければ小さい程粒度分布が狭く、この値が大きければ大きい程粒度分布が広いことを示している。本発明に用いる多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子は、体積基準分布において、 $D_{25} / D_{75}$ の比が2.0以下、特に1.6以下であり、粒度が均斉であり、流動性がよく、微粉の粉立ちがなく、混合及び分散がよいという点で特徴を有している。

【0017】また、球状粒子における真球度は、この粒子断面（透視面）における長径（ $D_L$ ）と短径（ $D_S$ ）との比（ $D_S / D_L$ ）で評価できる。本発明に用いる多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子は、上記真球度（ $D_S / D_L$ ）が0.80乃至1.00の範囲にあり、取り扱いが容易であり、分散性の点でも顕著に優れている。

【0018】本発明に用いる無機粒子は、上記の球形でしかも粒度が均整なシリカ或いはケイ酸塩粒子でありながら、窒素吸着法で測定して、細孔半径 $10$ 乃至 $100 \text{ \AA}$ に細孔容積分布のピークを有し且つ $0.2$ 乃至 $2.0 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容積を有する多孔質粒子であることが第二のそして顕著な特徴である。

【0019】上記無機粒子に、有機配合剤を組合わせる

と、配合剤組成物を樹脂中に配合したとき、球状粒子の分散性のみならず、ブリード性の強い有機配合剤でも樹脂中への分散性が向上することがわかった。これは、本発明の組成物では、球状粒子を有機配合剤で結着させて粉粒体としているが、前記無機粒子の多孔質構造が分散媒としても作用する有機配合剤を保持しているため、球状粒子の樹脂への分散性が向上すると共に、有機配合剤もこの球状粒子につられて樹脂中へよく分散するものである。

【0020】しかも、本発明の組成物において、前記多孔質球状粒子と、有機配合剤との組み合わせでは、有機配合剤による作用も速効性と持続性との最適な組み合わせを有することが分かった。これは、担体となる無機球状粒子が多孔質でしかも表面の柔らかい多孔質構造となっており、樹脂中にブレンドし、成形する際、球状粒子の表面の一部の非晶質シリカ或いはケイ酸塩の一次粒子が樹脂マトリックス中に分散し、樹脂マトリックス中には、相対的に大きい球状無機粒子中に担持された有機配合剤と、相対的に小さい一次無機粒子に担持された有機配合剤の二種が存在することになる。このような二重の分散構造により、有機配合剤のブリード傾向が抑制されて、持続的な効果の持続性が得られる一方で、微細な一次粒子に担持された有機配合剤による速効的な効果が得られる。

【0021】加えて、本発明の樹脂用配合剤組成物は、多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子の崩壊しやすい表面構造により、樹脂フィルム同士がこすりあわせられる場合にさえ、樹脂表面を傷つける傾向が少なく、配合した樹脂の外観特性を良好に維持しようという利点を与えるものである。

【0022】また、本発明の組成物を樹脂に配合し成形したとき、無機粒子と樹脂との間に有機配合剤が介在しているため、このフィルムを延伸操作等に賦した場合にも、ボイド等の形成が少なくなり、透明性等の外観特性に優れているという利点を与える。しかも、前述したように、本発明の組成物の基体粒子の屈折率が各種の樹脂フィルムの屈折率に近似することから、透明性等に優れたフィルムを与えることになる。

#### 【0023】

##### 【発明の好適態様】

【無機基体粒子】本発明で使用する無機基体粒子は、酸化物基準の重量比で表して $\text{SiO}_2 : \text{MO} = 100 : 0$ 乃至 $50 : 50$ 、好適には $99 : 1$ 乃至 $50 : 50$ の組成（式中Mは周期律表第II族金属を表す）のシリカ或いはケイ酸塩から成り、X線回折学的に非晶質乃至微細層状結晶性であり、個々の粒子が独立した明確な球状で該粒子の長径（ $D_L$ ）及び短径（ $D_S$ ）の比（ $D_S / D_L$ ）で表される真球度が $0.8$ 乃至 $1.0$ で且つ式 $D_{25} / D_{75}$

式中、 $D_{25}$ がコールターカウンター法による体積基準の

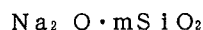
累積粒度分布曲線の $25\%$ 値の粒径を表し、 $D_{75}$ はその $75\%$ 値の粒径を表す。

で定義される粒度分布のシャープ度が $1.2$ 乃至 $2.0$ 、特に $1.2$ 乃至 $1.6$ であり、BET比表面積が $30$ 乃至 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $100$ 乃至 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ で且つ屈折率が $1.40$ 乃至 $1.55$ 、特に $1.48$ 乃至 $1.53$ の範囲にあり、且つ窒素吸着法で測定して、細孔半径 $10$ 乃至 $100 \text{ \AA}$ に細孔容積分布のピークを有し且つ $0.2$ 乃至 $2.0 \text{ cc} / \text{g}$ の細孔容積を有する多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子である。

【0024】本発明で用いる多孔質球体は、後述するようにシリカ一次粒子の集合体であるため、BET比表面積が比較的大きく、一般に $30$ 乃至 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、特に $100$ 乃至 $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあり、また集合の程度がシリカゲル等に比して密であるため、屈折率（ $25^\circ\text{C}$ ）が $1.46$ 乃至 $1.50$ と大きい。

【0025】本発明に用いる多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子は、水溶性高分子を凝集成長剤として製造したケイ酸アルカリの部分乃至完全中和物から成る粒状物或いはこの粒状物と周期律表第II族金属の水酸化物または塩とを水性溶媒中で反応させることにより得られる。

【0026】ケイ酸アルカリとしては、式



式中、 $m$ は $1$ 乃至 $4$ の数、特に $2.5$ 乃至 $3.5$ の数である。

の組成を有するケイ酸アルカリ、特にケイ酸ナトリウムの水溶液を使用する。

【0027】このケイ酸アルカリの組成は、混合液の安定性と生成する粒状物の収率及び粒子サイズとに関係している。 $\text{SiO}_2$ のモル比（ $m$ ）が上記範囲よりも小さいと、部分中和粒子の析出がしにくくなり、収率が低下したり粒子形状や粒子形態が不揃いになり易く、また部分中和に多量の酸が必要になり好ましくない。一方、 $\text{SiO}_2$ のモル比が上記範囲よりも大きくなると、混合液の安定性が低下して粒子形態が真球状から外れたものとなったり、粒径分布もシャープでなくなる等の不都合がある。ケイ酸アルカリの濃度は、混合液中での $\text{SiO}_2$ としての濃度が $3$ 乃至 $9$ 重量%、特に $5$ 乃至 $8$ 重量%の範囲となるようにするのがよい。

【0028】水溶性有機高分子としてはアニオン系あるいはノニオン系の水溶性有機高分子が使用される。アニオン系高分子としては、例えばポリアクリル酸ナトリウム、又はポリアクリル酸ナトリウムと、ポリアクリルアミドとの共重合体、ポリメタクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、アルギン酸アンモニウム、カルボキシメチル澱粉、カルボキシメチルセルロース、アクリルアミド-アクリル酸共重合体、無水マレイン酸-ビニルエーテル共重合体、キトサン、ステレンスルホン酸ナトリウム共重合体等が使用される。ノニオン系高分子としては、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール（P

7

VA)、澱粉、シアノ化澱粉、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ビーガム、ゼラチン、ポリエチレングリコール等があげられる。

【0029】これらの水溶性高分子は、単独でもあるいは2種以上の組合せでも使用することが出来る。

【0030】多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子の製造に用いる水溶性有機高分子のアニオン性と、最終粒状物の粒径との間には密接な関係があることがわかった。一般にアニオン性が大きくなる程最終粒状物の粒径は小さくなり、アニオン性が小さいものやノニオン性のものでは粒径の大きい粒状物が生成する。水溶性有機高分子のアニオン性は水溶性高分子100g当りの酸基(カルボキシル基)の濃度(ミリモル数)をゼロから1070me g/100gの範囲で変更することにより、任意の粒径の粒状物が得られることが、この合成法の利点である。

【0031】本発明でシリカ粒子の凝集成長剤として好適に使用するアクリルアミド系重合体は、アクリルアミド反復単位を含むものである。このアクリルアミド系重合体は、アクリルアミドの単独重合体であることが好ましいが、アクリルアミド反復単位が全体の70モル%以上、特に90モル%以上を構成しているという範囲内で、これと共重合可能な単量体の反復単位、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン系不飽和カルボン酸、ビニルエーテル類、(メタ)アクリル酸エステル類等を含有していることができる。また、このアクリルアミド系重合体は、加水分解によりカルボキシル基に変性されたアニオン性単位や、アミノアルキル基や第4級アンモニウムアルキル基でエステル化されたカチオン性単位を含有してもよい。

【0032】アクリルアミド系重合体は、あまり高分子量でないものが好ましく、その重量平均分子量( $M_v$ )は、一般に1万乃至300万、特に10万乃至200万の範囲内にあることが望ましい。アクリルアミド系重合体の分子量があまり高分子量になると、粒状物の生成析出が困難となる傾向がある。これは、あまりにも高分子量になると、分子鎖同士の絡み合いが多くなり、前述した房状集合構造をとりにくくなるためと思われる。

【0033】尚、アクリルアミド系重合体において、重量平均分子量( $M_v$ )と固有粘度( $\eta$ )との関係は次式 $\eta = 3.73 \times 10^{-4} \times (M_v)^{0.66}$ 但し、固有粘度 $\eta$ は1N-硝酸ソーダ液中30℃で測定で表される。

【0034】好適に使用されるアクリルアミド系重合体は、遊離または塩の形のカルボキシル基を、重合体100g当たり0.2乃至50ミリモル、特に0.5乃至20ミリモル濃度で含有する。重合体鎖中にアニオン性基は、それらの同極性基の静電的反発力によって、水中での分子鎖を引き伸ばすように作用し、シリカ一次粒子

8

の房状集合構造の形成を容易にすると思われる。

【0035】上記水溶性高分子と所望により組み合わせで使用される非晶質シリカ核剤としては、粒径が微細であるかぎり、任意のシリカゾル、シリカゲルまたは無水シリカ粉末が使用される。粒径は1 $\mu$ m以下のサブミクロン粒子であり、シリカ全重量当たりSiO<sub>2</sub>基準で1乃至20%添加しておくことが好ましい。

【0036】更にまた必要に応じてシリカ以外のチタニウム、ジルコニウム、錫等の水酸化物及び酸化物のサブミクロン粒子である例えば任意のゾル及びスラリーを混合液に添加しておくことで、これらの粒子を均一に分散、包含された本発明に用いる球状のシリカ粒子が得られる。

【0037】シリカゾルの適当な例としては、スノーテックス(日産化学(株)製)リユドックス等が好適に使用されるが、ケイ酸アルカリを鉱酸で処理して得られる酸性シリカゾルを用いることも出来る。

【0038】微小粒径のシリカゾル乃至無水シリカ粉末としては、アエロジル(日本アエロジル(株)製)、ヒュームドシリカ(W・R・グレース製)等が好適に使用される。これらの乾式法シリカは、一次粒子径は微細であるが、かなり大きい二次粒子に凝集しているので、湿式微粉砕し、分散粒径が1 $\mu$ m以下となったスラリーとして使用することが重要である。有機シランを加水分解して得られるシリカは、一次粒子径が微細で凝集した粒子も少ないため、本発明の目的に好適なものである。

【0039】酸としては、種々の無機酸や有機酸が使用されるが、経済的見地からは、硫酸、塩酸、硝酸、りん酸等の鉱酸を用いるのがよく、これらの内でも、粒状物の収率や、粒径及び形態の一致の点で硫酸が最も優れている。

【0040】均質な反応を行うためには、希釈水溶液の形で用いるのがよく、一般に1乃至15重量%の濃度で使用するのがよい。更にこれらの酸に中性塩を加えておいてもよい。混合に際しても使用する酸の量は部分中和により均質な混合溶液(透明である)を生成するようなものであり、混合液のpHが10.2乃至11.2、特に10.5乃至11.0となるような量で用いるのがよい。

【0041】多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子の合成において、上記各成分の添加順序には制限がなく、例えばケイ酸アルカリ水溶液に酸を加えた後、水溶性高分子或いは更に核剤を加えてもよく、また逆にケイ酸アルカリ水溶液に水溶性高分子或いは更に核剤を加えた後、酸を加えてもよい。これらを同時に加えてもよいことは当然である。

【0042】この水溶性高分子は、SiO<sub>2</sub>基準で5乃至100重量%、特に10乃至50重量%の量で添加するのがよく、上記範囲よりも少ないときには、粒状物の析出収率の点で好ましくなく、一方上記量よりも多量に

9

使用しても格別のメリットはなく、経済的にはかえって不利である。

【0043】各成分を十分混合して、均質化させた後、この混合液を静置して部分中和物の粒状物を析出させる。

【0044】この析出条件としては、一般に1乃至100℃の温度で1乃至50時間程度の放置が適している。一般に温度が低い程、析出粒子の粒径が大きくなり、温度が高い程析出粒子の粒径が小さくなる。かくして温度の制御により、粒状物を制御しうる。

【0045】析出した粒子と母液とを分離し、分散した粒子は、酸を加え中和した後、水洗、乾燥、分級等の操作を行って製品とする。分離した母液や中和後の分離液には未析出のシリカ分や、水溶性高分子が含有されているので、これらは次の混合析出に有効に利用できることになる。

【0046】合成法の他の態様によれば、上記方法で得られるケイ酸アルカリの部分乃至完全中和物から成る球状粒子と周期律表第II族金属の水酸化物または塩の一種または2種以上とを水性媒体の存在下で反応させる。

【0047】i. 水酸化物または塩：周期律表第II族金属としては、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウムや亜鉛を挙げることができ、これらは水酸化物、或いは硝酸塩、塩化物、硫酸塩等の無機酸塩や、酢酸塩、スルホン酸塩等の有機酸塩で用いることができる。前駆体として用いる球状粒子がケイ酸アルカリの完全中和物、即ち非晶質シリカである場合には、水酸化物を用いることが好ましい。というのは、この組合せでは他の夾雑イオン等が含まれることがなく、ケイ酸塩の純度の点でも製造操作の簡便上の点でも優れている。

【0048】一方、前駆体として用いる球状粒子がケイ酸アルカリの部分中和物である場合には、原料として金属塩或いは金属塩と金属水酸化物との組合せを使用するのが好ましい。というのは、球状粒子中に残留するケイ酸アルカリ分と金属塩との間で複分解反応が生じ、金属ケイ酸塩の生成が円滑に効率よく進行するからである。勿論、球状粒子中のアルカリ分と金属塩の酸根とは当量の関係にあることが望ましい。

【0049】ii. 反応条件：ケイ酸アルカリの部分乃至完全中和物から成る粒状体と金属水酸化物との反応は、前述した量比で行うべきである。この反応は水性媒体中で行うのがよく、反応体中に過剰のアルカリ分或いは酸根が存在する場合には、これに見合った酸やアルカリ分を水性媒体中に添加することができる。

【0050】反応条件は、前駆体の粒状構造が維持され且つケイ酸塩が生成するものであればよく、特に制限を受けないが、反応温度は一般に50乃至300℃、特に90乃至200℃で、反応時間は0.5乃至100時間、特に2乃至8時間の範囲が適当である。反応に際し、水性媒体中におけるSiO<sub>2</sub>濃度は2乃至30重量

10

％、特に5乃至25重量％の範囲にあるのがよく、反応の順序は、シリカ前駆体の水性分散液中に金属の水酸化物乃至塩を注加する一方注加法や水性媒体中に両原料を注加する同時注加法、或いは両原料を分散させた水性媒体を所定濃度に加熱する同時仕込み法等を採用し得る。

【0051】かくして得られる球状ケイ酸塩粒子を反応母液から、ろ過等の固液分離法で分離し、必要により水洗し、150℃迄の温度で乾燥するか、或いは150乃至1000℃の温度で仮焼して製造とする。仮焼する場合には、温度の上昇に伴い、比表面積、細孔容積或いは吸湿量等を減少させることができる。

【0052】本発明に用いる非晶質シリカアルミナ粒子は、その表面を無機酸化物、例えば酸化チタン、酸化ケイ素、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化バリウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、；シラン系、チタニウム系或いはジルコニウム系のカップリング剤で被覆し或いは表面処理しておくことができる。また、この粒状非晶質シリカは、金属石鹸、樹脂酸石鹸、各種樹脂乃至ワックス類、シラン系乃至チタン系カップリング剤、各種金属の酸化物もしくは水酸化物やシリカコーティング等を所望により施すことができる。

【0053】【他の無機配合剤】本発明においては、前述した多孔質シリカ乃至ケイ酸塩球状粒子を単独で無機成分として用いることもできるし、他の充填剤や顔料と組合せて無機成分として用いることもできる。組合せて使用する無機成分としては、アルミナ、アタパルガイド、カオリン、カーボンブラック、グラファイト、微粉ケイ酸、ケイ酸カルシウム、ケイソウ土、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、スレート粉、セリサイト、フリント、炭酸カルシウム、タルク、長石粉、二硫化モリブデン、バライト、ひる石、ホワイティング、マイカ、ろう石クレイ、石こう、炭化ケイ素、ジルコン、ガラスビーズ、シラスバルーン、アスベスト、ガラス繊維、カーボン繊維、ロックウール、スラグウール、ボロンウスイカ、ステンレススチール繊維、チタン白、亜鉛華、ベンガラ、鉄黒、黄色酸化鉄、ゼオライト、ハイドロタルサイト、リチウム、アルミニウム、カーボネート、チタンエロー、酸化クロムグリーン、群青、紺青等が挙げられる。

【0054】本発明においては、全無機成分の少なくとも30重量％、特に40重量％以上を多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子が占めていることが望ましい。

【0055】【有機成分】本発明に用いる有機成分としては、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤及び低融点樹脂等があり、これらの少なくとも1種を有機成分として含有させ、且つ前記無機成分は有機成分を介して結着されて粉粒体を形成させるものであり、これらの有用な成分を樹脂に添加するに際しては、その用途、樹脂の種類、成型方法等によって使い分けられており、それぞれにつ

いて以下に例示する。

【0056】a) 滑剤及び帯電防止剤

プロピレンの単独重合体又はプロピレンとエチレン、ブチン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1とのいずれか少なくとも1種以上の共重合体フィルム樹脂組成物に、透明性、スリップ性、耐ブロッキング性、及び帯電防止性を向上させる目的で、下記する滑剤及び帯電防止剤である有機成分を含む本発明による該組成物粉粒体が用いられる。

【0057】本発明で使用する滑剤、帯電防止剤は一般にポリオレフィンフィルムに使用されるもの全てが適用可能である。すなわち、滑剤は(イ)流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス等の炭化水素系のもの、(ロ)ステアリン酸、ラウリン酸等の脂肪酸系のもの、(ハ)ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、(ニ)ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、(ホ)セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、(ヘ)ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケンおよび(ト)それらの混合系が一般に用いられるが、特に脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系が好ましい。

【0058】一方、帯電防止剤としては、(イ)第一級アミン塩、第三級アミン、第四級アンモニウム化合物、ビリジン誘導体等のカチオン系のもの、(ロ)硫酸化油、石ケン、硫酸化エステル油、硫酸化アミド油、オレフィンの硫酸エステル塩類、脂肪アルコール硫酸エステル塩、アルキル硫酸エテル塩、脂肪酸エチルスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、コハク酸エステルスルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン系のもの、(ハ)多価アルコールの部分的脂肪酸エステル、脂肪族アルコールのエチレンオキサイド付加物、脂肪酸のエチレンオキサイド付加物、脂肪族アミンまたは脂肪酸アミドのエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールのエチレンオキサイド付加物、アルキルナフトールのエチレンオキサイド付加物、多価アルコールの部分的脂肪酸エステルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール等の非イオン系のもの、(ニ)カルボン酸誘導体、イミダゾリン誘導体等の両性系のものが一般に使用可能であるが、特に非イオン系、中でもポリオキシエチレンアルキルアミンやポリオキシエチレンアルキルアミドないしそれらの脂肪酸エステル、グリセリンの脂肪酸エステル等が好ましい。

【0059】本発明においては、樹脂100重量部に0.06乃至10重量部、好ましくは0.14乃至5重

量部で該配合剤組成物粉粒体が用いられることが望ましい。

【0060】b) 防曇剤

透明性、ヒートシール性、優れた機械的特性を有する直鎖状低密度ポリエチレンやその他のエチレン系重合体フィルム組成物に、透明性、耐ブロッキング性等を損わずに特に農業用フィルムとして防曇性を向上させる目的で、有機成分として下記する防曇剤又は滑剤としての脂肪酸アミドをも含む本発明による該組成物粉粒体が用いられる。

【0061】本発明で使用する防曇剤としては、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート及びソルビタンモノオレートなどが挙げられる。

【0062】本発明においては、樹脂100重量部に、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘニン酸アミドなどに代表される脂肪酸アミドと防曇剤とが重量比で1:1乃至1:3の配合比で含む該組成物粉粒体を0.06乃至10重量部、好ましくは0.8乃至5重量部で用いられるのが望ましい。

【0063】c) 熱劣化及び酸化防止剤

更にまた、特に高温加工時の熱劣化を防止するため直鎖状低密度ポリエチレンに、下記するリン化合物及びフェノール系酸化防止剤又は脂肪酸アミドから成る有機成分を含む本発明による該組成物粉粒体が用いられる。

【0064】本発明に用いるリン化合物はホスファイト、ホスホナイトおよびホスホン酸誘導体の中から選ばれた少なくとも1種のものである。ここでホスファイトとしては様々なものが挙げられ、例えばトリフェニルホスファイト；ジフェニルホスファイト；ジデシルフェニルホスファイト；トリデシルホスファイト；トリオクチルホスファイト；トリドデシルホスファイト；トリオクタデシルホスファイト；トリノニルフェニルホスファイト；トリドデシルトリチオホスファイト；ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト；4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニルジトリデシル)ホスファイト；トリス(2,4ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト；ビス(2,4ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどの他、炭素数12~15のアルキル基を有する4,4'-イソプロピリデンジフェニルテトラアルキルジホスファイトなどを挙げることができる。

【0065】また、ホスホナイトとしては例えばテトラキス(2,4-ジアルキルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどを挙げるができる。なおここでアルキル基は炭素数1~30のものである。これらの中でも特にテトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビフェニレンジホスホナイトが

好ましい。

【0066】さらに、ホスホン酸誘導体として4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルベンジルホスホン酸；*O*-エチル-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルベンジル）ホスホン酸；*O*-（2-エチルヘキシル）-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルベンジル）ホスホン酸；*O*-エチル-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルベンジル）ホスホン酸；*O*-エチル-（4-ヒドロキシ-3, 5-*t*-ブチルベンジル）ホスホン酸のカルシウム塩などを挙げることができる。

【0067】上記成分のリン化合物は樹脂100重量部に対して0.01~1.0重量部の割合で配合する。

【0068】本発明におけるフェノール系酸化防止剤は、分子量が400以上、好ましくは400~5000のものである。ここで分子量400未満のフェノール系酸化防止剤を配合すると、高温加工時における黄色度が増加し、品質の低下を惹き起こすので好ましくない。

【0069】分子量が400以上のフェノール系酸化防止剤としては様々のものが挙げられ、例えばオクタデシル3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート；ペンタエリスチリル-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕；1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン；1, 3, 5-トリス〔エチレン-3-（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕-*s*-トリアジン-2, 4, 6-（1H, 3H, 5H）トリオン；1, 1, 3-トリス（2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェノール）ブタン；4, 4'-メチレン-ビス（2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール）；ヘキサメチレングリコール-ビス〔 $\beta$ -（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート〕6-（4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリン）-2, 4-ビス-*o*-クチル-チオ-1, 3, 5-トリアゾール；2, 2'-チオ〔ジエチル-ビス-3（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール）プロピオネート〕；2, 2'-メチレン-ビス（4-メチル-6-*t*-ノニルフェノール）などを挙げることができ、これらを単独で若しくは混合して用いることができる。

【0070】該フェノール系酸化防止剤の配合割合は樹脂100重量部に対して0.01~1.0重量部である。

【0071】本発明においては、樹脂100重量部に、リン化合物とフェノール系酸化防止剤とが0.5:1乃至1:1の配合比で含む該組成物粉粒体を0.01乃至10重量部、好ましくは0.05乃至5重量部で用いられるのが望ましい。

【0072】d) 抗菌剤

抗菌性有機化合物としては、一般に当業界で使用されて

いる殺菌剤、防腐剤を挙げることができる。その例として、ヒノキチオール等のトロポロン類；キトサン類；パラオキシ安息香酸エステル類；安息香酸、デヒドロ酢酸等の有機酸；これら有機酸の塩類；塩化ベンザルコニウム等の第4級アンモニウム塩類；等を挙げることができる。さらに具体的に例示すると、ヒノキチオール、キトサン、安息香酸、安息香酸塩類、イソプロピルメチルフェノール、ウンデシレン酸モノエタノールアミド、塩化ベンザルコニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化セチルピリジニウム、塩化ベンゼントニウム、塩化アルキルアミノエチルグリシン、塩化クロルヘキシジン、クレゾール、クロラミン、クロロキシレノール、クロロクレゾール、クロロブタノール、サルチル酸、サルチル酸塩類、臭化アルキルイソキノリニウム、臭化ドミフェン、ソルビン酸および塩類、チモール、チラム、デヒドロ酢酸及び塩類、トリクロロカルバニリド、*p*-オキシ安息香酸エステル、*p*-クロルフェノール、ハロカルバン、フェノール、ヘキサクロルフェン、ラウロイルサルコシナトリウム、レゾルシン等を挙げることができる。

【0073】これらの抗菌性有機化合物は、本発明に用いる多孔質球状粒子に常法により担持させることができる。その例としては、有機化合物を水やアルコール等の溶媒に溶解させて母体粒子と接触させ、吸着担持させ、溶媒を減圧、乾燥時により除去することにより達成される。この時の担持させる量は母体重量の0.1乃至20重量%、好ましくは0.5乃至15重量%の範囲であることが好適である。

【0074】抗菌性金属イオンとしては銀、銅、亜鉛、錫、水銀、鉛、ビスマス及びタリウム金属元素より選ばれた1種又は2種以上を使用することができる。これら金属元素は水溶性塩で選ぶことが好適で、一般工業薬品や錯体化合物から選ぶことができる。その例としては、銀イオンの場合、硝酸銀、硫酸銀、過塩素酸銀、酢酸銀、ジアンミン銀硝酸塩、アンミン銀硫酸塩等；銅イオンの場合、硝酸銅（II）、過塩素酸銅（II）、酢酸銅（II）、硫酸銅（II）等；亜鉛イオンの場合、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、過塩素酸亜鉛、チオシアン酸亜鉛、酢酸亜鉛等を挙げることができる。

【0075】抗菌性金属イオンのうち銀が、人体に対する無毒性ならびに菌類に対する殺菌効果等から好適に使用され、母体の多孔質球状粒子に担持させる量は酸化物基準で0.01乃至20%、好ましくは0.05乃至10%とすることが有効である。さらに銀と併用して銅、亜鉛、錫、水銀、ビスマス、及びタリウムの金属元素の1種又は2種以上を酸化物基準で0.01乃至20%の範囲で担持させることが抗菌作用を向上させる上で好ましい。

【0076】e) 有機過酸化物及び低融点樹脂

更にまた、有機過酸化物及び低融点樹脂は本発明に用い



る有機成分として、樹脂と無機充填剤粉末との相容性を向上させる目的で用いられる。例えばジクミルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等に代表される有機過酸化物を脂肪酸アミドであるオレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミドとの併用で含む該組成物粉粒体として用いられる。有機過酸化物は、樹脂を加熱混練する際に加え、高分子に架橋を生じさせるためのもので、それゆえ、反応性が温和なもの程、均一に架橋が生ずることになる。

【0077】また同様に樹脂と無機充填剤粉末との相容性を向上させる目的で、低融点樹脂のテルペン樹脂、石油樹脂及び主成分がアビエチン酸及びデキストロビマール酸であるロジン等を含む該組成物粉粒体が用いられる。

【0078】本発明においては、前者は飽和線状ポリエステル樹脂において、非晶質シリカアルミナ系球状粒子当り0.1乃至30重量%の有機過酸化物を含む該組成物粉粒体を用いることが出来る。

【0079】また後者はポリプロピレン系樹脂の延伸ポリプロピレンフィルムにおいて、該球状粒子当り10乃至100重量%のテルペン樹脂等を含む該組成物粉粒体を樹脂100重量部に、0.3乃至8重量部で用いることが出来る。

【0080】f) 可塑剤及び紫外線吸収剤

また本発明においては、常温で固体である下記する可塑剤や紫外線吸収剤が有機成分として使用される。

【0081】可塑剤として、ブチルステアレート、P-トルエンサルフォアミド、D-ニトロピフェニール、ジシクロヘキシル・フタレート、ジエチレン・グリコール・ジソノベエート、トリフェニールフォスフェート、

【0082】紫外線吸収剤として、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、レゾルシノールモノベンゾエート、2(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、置換ベンゾトリアゾール、エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート、フェニルサリチレート、4-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、N1-ビスオクチルフェニルスルフィド、〔2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノラト)〕-n-ブチルアミンH1等を挙げることができる。

【0083】g) その他の結合媒質

更にまた、有機成分が前記無機成分の結合媒質として作用する限りにおいて、下記のワックス類や低融点樹脂類が使用される。

(1) 脂肪酸及びその金属塩

高級脂肪酸

動物または植物油脂から得られた脂肪酸およびそれらの

脂肪酸を水素添加したもので、炭素数が8~22のもの  
高級脂肪酸金属塩

上記脂肪酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、Zn塩、Al塩

(2) アマイド、アミン

高級脂肪酸アマイド、エルカ酸アミド、オレイルパルミトアマイド、ステアリルエルカミド、2-ステアロミドエチルステアレート、エチレンビス脂肪酸アマイド、N, N'-オレオイルステアリルエチレンジアミン、ジエチルトルアミド、N, N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アルキル(C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub>)アマイド、N, N'-ビス(ヒドロキシエチル)ラウロアマイド、N-アルキル(C<sub>10</sub>~C<sub>18</sub>)トリメチレンジアミンと反応したオレイン酸、脂肪酸ジエタノールアミン、ジ-〔ヒドロキシエチル〕ジエチレントリアミンモノアセテートのジステアリン酸エステル

(3) 一価、多寡アルコールの脂肪酸エステル

ステアリン酸n-ブチル、水添ロジンメチルエステル、セバチン酸ジブチル(n-ブチル)、セバチン酸ジオクチル(2-エチルヘキシル、n-オクチル共)グリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジオレエート、ポリエチレングリコールヤシ脂肪酸ジエステル、ポリエチレングリコールトール油脂肪酸ジエステル、エタンジオールモンタン酸ジエステル、1,3-ブタンジオールモンタン酸ジエステル、ジエチレングリコールステアリン酸ジエステル、プロピレングリコール脂肪酸ジエステル、トリグリセライドワックス、水添食用油脂、1,2-ヒドロオキシステアリン酸のグリセリンエステル、スパームアセチワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、蜜蝋、木蝋、一価脂肪酸アルコールと脂肪酸飽和酸エステル、〔例：硬化鯨油ラウリルスステアレート、ステアリルスステアレート〕、ラノリン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸変性ポリオレフィンワックス、エポキシ変性ポリエチレンワックス、石油系ワックス

【0084】これらのワックス類のうちでも、ワックス類1グラム当り、カルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸塩、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、ケトン、エーテル、水酸基等の極性基を0.1乃至20ミリモル、特に0.5乃至10ミリモルの濃度で含有し且つ炭素数10以上、特に炭素数12以上の少なくとも1個の長鎖アルキレン鎖を分子内に含むワックス類が好ましい。

【0085】低融点樹脂としては、融点或いは軟化点が40乃至200℃、特に70乃至160℃である各種樹脂、例えば、エポキシ樹脂、キシレン-ホルムアルデヒド樹脂、スチレン系樹脂、クロマン-インデン樹脂、そ

他の石油樹脂、アルキッド樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、低融点アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、低融点コポリアミド、低融点コポリエステル等を挙げることができる。

【0086】これらのワックス類及び低融点樹脂は、単独或いは2種以上の組合せで使用できる。

【0087】また本発明においては、前記の有機成分の他に、防虫剤、防虫忌避剤、脱臭剤、香料、薬効成分等も使用することができる。

【0088】〔組成物粉体の製法〕本発明の配合剤組成物を製造するには、本発明による多孔質球状粒子或いは更に他の無機充填剤を含む全無機成分（以下単に充填剤と呼ぶ）と、全無機成分当り3乃至30重量%、特に5乃至15重量%の有機成分とを特開昭64-36632公報に記載されている摩砕条件下に混合する方法が行われる。

【0089】上述した充填剤粉末と有機成分との摩砕条件下での混合は種々の方式で行うことができる。例えば、湿式摩砕混合では、充填剤粉末と有機成分とを溶剤の存在下に摩砕下に混合し、また乾式摩砕混合では、充填剤粉末と有機成分の粉末とを、溶媒等の不存在下に乾式で摩砕下に混合する。

【0090】これら何れの場合にも、充填剤粉末が一次粒子に解されるように摩砕することが重要であり、この目的には、擂潰機、サンドグライNDERミル、アトライター、高速剪断攪拌機、アトマイザー、奈良式粉砕機、円板振動ミル、振動ボールミル、回転ボールミル、スーパーミキサー等或いはこれらの組合せが使用される。これらの摩砕混合機においては、充填剤粉末が一次粒子に解されると同時に、有機成分による表面処理が行われるようになる。

【0091】前者の湿式摩砕混合処理では、溶媒中に有機成分を溶解乃至は分散させ、この液中に充填剤粉末を分散させてスラリーを形成し、このスラリーを前述した摩砕混合機に供給して、良く摩砕混合を行い、次いで混合乃至攪拌条件下に溶媒を留出させて表面処理粉末を得る。

【0092】溶媒としては、充填剤粉子の凝集を防止する点で非極性溶媒を用いるのがよく、有機成分を部分的乃至は完全に溶解するものが好ましく、かかる見地から、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶媒、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ブタン等の脂肪族溶媒、シクロヘキサン等の脂環族溶媒等が使用されるが、本発明に使用可能な溶媒は、勿論これに限定されない。この場合、溶媒の使用量は、充填剤粉末100重量部当り15乃至150重量部の範囲とすることができる。

【0093】一方、後者の乾式摩砕混合処理では、計量した粉末充填剤と有機成分の粉末とを、前記摩砕混合機に通し、有機成分の融点よりも低い温度で摩砕混合を行

った後、該混合機より取り出す。

【0094】摩砕混合の程度は、摩砕の強さによっても相違するので、一概に規定することが困難であるが、既に述べた如く、その界面的特性や、分散性や流動性或いは粒度特性を試験することで、その表面処理の程度を評価できるので、用いる混合機の種類に応じて、その処理時間を定めればよい。

【0095】なお、一般に摩砕混合が進行するにつれて（1）粒径分布が小径方向に偏る、（2）平均粒径が小径側へ移行する、（3）撥水性が増大する、（4）安息角が小さくなる、（5）樹脂への分散性が著しく向上する、（6）X-線回折強度には殆んど変化が認められないという事実から摩砕混合の程度を知ることができる。

【0096】前述した湿式摩砕混合は、一次粒子への結着媒質の被覆が完全なものとなり易いという利点を有する反面、溶媒の使用によるコストの増大及び混合後に溶媒の除去を必要とするという問題があり、また溶媒の除去加熱時に一次粒子が凝結する傾向があるという問題もある。乾式摩砕混合は、被覆の形成がやや不完全なものとなる傾向があるが、処理の簡便さという面では利点も多い。

【0097】このように表面処理された粉末を有機固体結合媒質の融点以上の温度で平均粒径0.05乃至3.0mm、特に0.1乃至1.0mmとなるように造粒する。

【0098】混合物は粉体の形で使用することもでき、また造粒することもできる。造粒には、それ自体公知の種々の造粒手段を用い得るが、表面処理粉末にはかなり少量の有機成分しか含まれていないことから、転動造粒法が特に有利に使用される。転動造粒には、通常の転動造粒機が使用され他に、ヘンシェルミキサーやスーパーミキサーの如きミキサー型造粒機が使用される。前者の装置では機壁が移動し、後者の装置では粉末が移動するが、粉末と機壁との相対的移動により造粒が行なわれるという点では軌を一にしている。

【0099】この造粒を、有機成分の融点以上の温度で行うことが有利な場合もあり、これにより粒状物への歩留りが著しく向上する。

【0100】生成する粒状物と未粒状化の粉末との間に全く組成上の差異がないため、粒状化工程で生成する所定粒度の粒状物を篩分けにより回収し、一方未粒状化の粉末はこれを造粒機中に循環して、最終的には全ての原料を粒状物として回収することもできる。

【0101】更に、本発明の配合剤組成物とするには、多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子及び/又は他の無機充填剤を含む全無機成分と、全無機成分当り5乃至90重量倍、特に10乃至80重量倍の有機成分とを下記する特開昭64-36631号公報に記載する方法に準拠し、均一に混合する。

【0102】有機成分の量が上記範囲より少ない場合には、有機結合媒質が連続相となり、個々の充填剤粒子が一次粒子の形で分散した分散構造を形成させることが一般に困難となり、又えられる球状粒子の機械的強度も低くなる傾向がある。

【0103】一方、有機結合媒質の量を上記範囲よりも多くすることは、フィルム形成用樹脂中に必要以外の成分を多量に配合することによるブリードアウト、透明性低下等の悪影響がある。

【0104】両者の混合は、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、ボールミル、アトマイザー等の粉碎型混合機によって行うことができる。この粉碎混合物を、ニーダー等の熔融混練機内で熔融混練し、ノズルより押出して噴霧造粒するか、或いは回転円盤上に滴下して造粒するディスク造粒法により球状粒子に造粒する。

【0105】得られる球状粒子は、必要により篩分けして平均粒径が0.05乃至3mm、特に0.1乃至1.5mmの配合剤組成物とする。

【0106】以上のようにして得られた該組成物粉粒体の有機成分は、充填剤粒子と成形用樹脂との界面での両者の接着性を高め且つ充填剤粒子の樹脂中への分散性を高める作用を行なうと共に、成形用樹脂に対し、安定剤、滑剤等としての作用をし、更には帯電防止剤、防曇剤のような機能を賦与させることができると共に、その他必要により炭カル、カオリン、タルク、チタンや他の充填剤等の1種又は2種以上を配合して、ワンパッケージ配合剤として使用することができる。

【0107】【用途】本発明の配合剤組成物は、種々の熱可塑性樹脂、例えば、結晶性プロピレン共重合体としてプロピレンのホモポリマー、又はエチレン-プロピレン共重合体、低一、中一、高一密度の或いは線状低密度のポリエチレン、エチレンと炭素数4〜10の $\alpha$ -オレフィンの1種又は2種以上の共重合体、イオン架橋オレフィン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体等のオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（例えば、樹脂単独の他に重合時に添加することも可能）、ポリブチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,8-ナイロン等のポリアミド樹脂（例えば、樹脂単独の他に重合時に添加することも可能）、塩化ビニル、塩化ビニリデン等の塩素含有樹脂、ポリカーボネート、ポリスルホン類等に配合して形成される。例えば各種延伸、無延伸、インフレーションフィルム等の樹脂成形品に、スリップ性、アンチブロッキング性さらに脱臭・消臭機能、さらにはまた所望の諸特性を与えるために使用することができる。勿論、重合後の樹脂に配合する代りに、重合前の単量体中に予め配合して、重合後の樹脂中に配合剤が含有されるようにしてもよい。

【0108】このような用途に対して、本発明の充填剤

組成物は、樹脂100重量部当り0.001乃至50重量部、特に0.01乃至30重量部の量で用いられる。

【0109】

【実施例】本発明を次の例で詳しく説明する。尚、多孔質ケイ酸塩粒子の粉末物性測定と評価試験は次の方法によった。

(1) 化学組成

JIS M-8852ケイ石分析法に準拠して測定した。

(2) 見掛け比重

JIS K-6220.6, 8に準拠して測定した。

(3) 吸油量

JIS K-5101.19に準拠して測定した。

(4) 比表面積、細孔容積

カルロエルバ社製 Sorptomatic Series 1800を使用し、BET法により測定した。

(5) 粒度

コールターカウンター（コールターエレクトロニクス社製TA-II型）法により、アパーチャーチューブ50 $\mu$ mを用いて測定した。

(6) SEMによる粒径

走査型電子顕微鏡（日立製S-570）で得られた写真像から、代表的な粒子を選んで、スケールを用いて粒子像の長径と短径を測定し、一次粒子径として示した。

(7) 真球度

走査型電子顕微鏡（日立製S-570）で得られた写真像から、代表的な粒子を選んで、スケールを用いて粒子像の長径と短径を測定し以下の式から求めた。

$$\text{真球度} = \text{短径 (D}_s\text{)} / \text{長径 (D}_l\text{)}$$

(8) 屈折率

予めアップ屈折計を用いて、屈折率既知の溶媒（ $\alpha$ -ブロムナフタレン、ケロシン）を調整する。次いでLarsenの油浸法に従って、試料粉末数mgをスライドガラスの上に採り、屈折率既知の溶媒を1滴加えて、カバーガラスをかけ、溶媒を十分浸漬させた後、光学顕微鏡でベッケ線の移動を観察し求める。

(9) 磨耗量

フィルコン式（日本フィルコン（株）製）磨耗試験機を用いて以下の条件で測定した。

使用ロール	セラミックス
ロールの回転数	1500rpm
接触角度	111°
テストピースの寸法	40×140mm
テストピースの重量	約2g
テストピースの材質	プラスチックワイヤー
重錘	850g
固型分濃度	2%
測定時間	180分
結果表現値	重量減少量

本発明で用いる多孔質球状シリカ及び多孔質球状ケイ酸

21

塩（以下定形粒子という）を以下の参考例で調製した。

【0110】参考例-1

内容積0.75m<sup>3</sup>の攪拌機付きステンレス製反応槽に市販3号ケイ酸ソーダ（SiO<sub>2</sub> 21.9%, Na<sub>2</sub>O 7.1%, SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=3.19）を160kg（全液量中のSiO<sub>2</sub>濃度として7%）秤取り、水110L加えた後、20℃に調節し、ゆっくり攪拌しながらアクリルアミドポリマー水溶液（10%水溶液、平均分子量50万）を105kg加えて（SiO<sub>2</sub>分に対してポリアクリルアミド無水物として30%）十分に分散させる。次いで、予め20℃に調節した5%硫酸125kgを約3分間で加え（注加終了後のpHは10.8であった）、注加終了後攪拌を止め、そのまま12時間静置させる。12時間静置後、攪拌分散し沈殿物と母液を濾別し、得られたケーキを水中で再分散し十分分散後、pHが2.0になるまで5%硫酸（約100kg）を加え、pHが2.0でほぼ安定したら、そのまま2時間攪拌した後、濾過・水洗し、更にケーキをリパルプし、濃度15%の球状シリカ粒子スラリーにする（試料No1-1）。次いで、このケーキを110℃の恒温乾燥機で一

【0111】参考例-2

内容積0.75m<sup>3</sup>の攪拌機付きステンレス製反応槽に、参考例1で用いた3号ケイ酸ソーダを160kg秤取り、水110kg加えた後、28℃に調節し、ゆっくり攪拌しながらアクリルアミドポリマー水溶液（約10%水溶液、平均分子量100万、イオン化度10%）を105kg加えて（SiO<sub>2</sub>分に対してポリアクリルアミド無水物として30%）十分分散した。以後、予め28℃に調節した5%硫酸を用いた以外は参考例1と同様に調製し、粒子径が約1~1.5μmである多孔質球状シリカ粒子粉末の試料No1-3を得た。この粉末の性状について表1に示した。

【0112】参考例-3

内容積0.75m<sup>3</sup>の攪拌機付きステンレス製反応槽に、参考例1で使用した3号ケイ酸ソーダを112kg秤取り、水116kgを加えた後、攪拌しながら5wt%硫酸を100kg加え（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>O=0.41）、pHを10.5に調節し、20℃で保持した。更に攪拌下、シリカゾル（日産化学社製スノーテックスC）52.5kgを、白濁が生じないようにゆっくり加え、更に弱アニオン性高分子であるアルギン酸ナトリウムの4wt%溶液を112.5kg加え、十分分散させた後、攪拌を止め、その温度で12時間静置した。静置開始時のpHは10.4であった。以後参考例1と同様

22

に調製し、粒子径が約2~3μmの多孔質球状シリカ粉末の試料No1-4を得、この粉末の性状について第1表に示した。

【0113】参考例-4

内容積0.75m<sup>3</sup>の攪拌機付きステンレス製反応槽に、参考例1で使用した3号ケイ酸ソーダを183kg秤取り、水60kg加えた後、攪拌しながらカルボキシメチルセルロース（以後CMCと記す、エーテル化度1.25、重合度約550、1%水溶液粘度75cp/25℃）の3%水溶液を80kg（CMC/SiO<sub>2</sub>=0.15）加え、十分分散後20℃に調節した。次いで、攪拌下に予め20℃に調節した5%硫酸177kg（H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Na<sub>2</sub>O=0.43）をゆっくり加え（硫酸注加後のpHは10.8であった）、注加終了後攪拌を止め、その温度で12時間静置した。以後参考例1と同様に調製し、粒子径が約3~4μmの多孔質球状シリカ粉末の試料No1-5を得、その粉末の性状を第1表に示した。

【0114】参考例-5

20 20Lのステンレス製容器に、試料1-1スラリーを15kg秤取り、その固形分に対し、MgO換算で20%に相当する水酸化マグネシウム粉末（神島化学製#200）を加え、十分分散後、温浴中で98℃まで加熱昇温し、その温度で8時間処理した後、濾過、水洗し、更に110℃で乾燥後、サンプルミルで粉碎し、次いで400℃で1時間焼成して球状の多孔質ケイ酸マグネシウム粉末の試料No2-1を得、その粉末の性状について第2表に示した。

【0115】参考例6~8

30 20Lのステンレス製容器に、試料1-3、試料1-4、試料1-5を各々2.25kg秤取り、15%スラリーになる様に水を加え攪拌下、粉末固形分に対しMgO換算で20%に相当する水酸化マグネシウム粉末（神島化学製#200）を加え、以後参考例5と同様に調製し、球状の多孔質ケイ酸マグネシウム粉末のそれぞれ試料No2-2乃至2-4を得、その粉末の性状について第2表に示した。

【0116】参考例9, 10

実施例5で水酸化マグネシウムのかわりに水酸化バリウム、水酸化カルシウムを用いてBaO、CaOとして各15%になる様に添加した他は参考例5と同様に調製し、それぞれ試料No4-1、4-2を得、その粉末の性状について第1表に示した。

【0117】参考例11

内容積1Lのステンレス製ビーカーに試料1-1を800g秤取り、参考例5で水酸化マグネシウムの代わりに水酸化亜鉛を、ZnOとして20%になる様に添加した後、内容積1Lのオートクレープに入れ、攪拌下180℃に昇温し（圧力9kg/cm<sup>2</sup>）、5時間処理した。以後濾過・水洗・乾燥・粉碎・焼成し、球状のケイ

酸亜鉛系粉末試料No4-1を得、この粉末の性状については第1表に示した。

【0118】参考例12

参考例11で得られた粉末50gに、純水を加えて、固形分濃度10%の球状ケイ酸亜鉛粒子のスラリーを調整した。次に、このスラリーを50℃の加熱攪拌下に、 $Al_2O_3$ 濃度5%の塩化アルミニウム溶液と4%の水酸化ナトリウム溶液を用い、pHが7~9の範囲内で1時間\*

\*かけて同時注加し、 $Al_2O_3$ 換算で8%になるように被覆反応した。反応終了後1時間攪拌熟成し、濾過、水洗、乾燥、粉碎し、アルミニウム化合物被覆球状ケイ酸亜鉛粉末の試料No5-1を得、この粉末性状について表1に示した。

【0119】

【表1】

参考例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
試料No	1-1	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2	2-3	2-4	3-1	3-2	4-1	5-1
見掛け比重 (g/ml)	0.25	0.21	0.23	0.44	0.42	0.37	0.40	0.59	0.38	0.30	0.51	0.46
吸油量 (ml/100g)	185	210	175	128	110	138	112	94	112	760	98	118
比表面積 ( $mf/g$ )	450	468	400	380	400	410	363	395	-	390	-	318
細孔容積 ( $ml/g$ )	1.0	1.1	1.1	0.89	0.90	0.88	0.91	0.98	-	1.1	-	0.61
X線回折による結晶形	非晶質	非晶質	非晶質	非晶質	フィロ珪酸塩	フィロ珪酸塩	フィロ珪酸塩	フィロ珪酸塩	非晶質	-	-	フィロ珪酸塩
粒度分布	2.85 1.41	1.70 1.55	2.93 1.54	3.98 1.50	2.70 1.52	1.85 1.60	3.12 1.59	4.12 1.52	2.66 1.52	2.85 1.54	2.76 1.52	2.71 1.71
SEMによる粒径 ( $\mu m$ )	2~3	1~1.5	2~3	3~4	2~3	1~1.5	2~3	3~4	2~3	2~3	2~3	2~3
真円度	0.97	0.93	0.95	0.97	0.97	0.93	0.93	0.96	-	-	-	-
屈折率	1.46	1.46	-	1.46	1.50	-	1.51	1.50	1.52	1.49	-	-
磨耗量 (mg)	1	2	2	2	5	3	7	6	-	-	-	-
IG-Loss $SiO_2$ $Al_2O_3$ $Na_2O$ $MgO$ $Mo$	4.9 95.0 0.03 0.04 -	-	5.4 94.5 0.05 0.03 -	-	8.0 72.7 - - 19.0 -	-	-	7.6 74.6 - 17.5 -	4.6 82.0 - 13.1 -	8.2 79.3 - 13.3 -	5.8 75.4 - 18.6 -	5.2 70.0 - 17.3 -
備考									(BaO)	(CaO)	(ZnO)	(ZnO)

【0120】実施例1~18

参考例1乃至12で得られた試料1-2~5-1の多孔質球状シリカ系粒子と各種有機結合触媒を第2表、第3表、第4表に示した配合割合 (wt%) でスーパーミキ

サーで混合後、所定の溶融温度に加熱されたニーダー中に約1kg/minの割合で供給し、ニーダーで加熱溶融された液状物を直径12cmで3000rpmで回転する回転板 (ディスク) 上に滴下させ32~100メッ

シュ範囲に90%以上含まれるきれいな球状樹脂充填剤 \*である。

組成物に成型した。使用した有機結合媒質は以下の通り\*

- (1) ポリエチレンワックス ハイワックス110P (三井石油化学製)
- (2) ポリプロピレンワックス ビスコール550P (三洋化成製)
- (3) エルカ酸アミド アルフローP-10 (日本油脂製)
- (4) ステアリン酸カルシウム SC (日本油脂製)
- (5) ポリグリセリンモノステアレート GS-106 (日本油脂製)
- (6) ソルビタン脂肪酸エステル MP61℃
- (7) エレクトロストリッパー TS (花王アトラス製)
- (8) テルベン樹脂 クロアロンP-75 (安原樹脂製)
- (9) BHT
- (10) 合成シリカ

【0121】

※ ※【表2】

有機媒質その他	実 施 例				
	1	2	3	4	5
試 料 No. 1-2	30				20
試 料 No. 1-3		20			
試 料 No. 1-4			35		
試 料 No. 1-5				30	
ポリエチレンワックス	10				
ポリプロピレンワックス					
エルカ酸アミド	40			15	10
ステアリン酸カルシウム		30	65		
ポリグリセリンモノステアレート				25	10
ソルビタン脂肪酸エステル				25	10
エレクトロストリッパーTS					30
テルベン樹脂		10			
BHT	20	40			20
合成シリカ				5	

【0122】

【表3】

有機媒質その他	実 施 例					
	6	7	8	9	10	11
試料 No. 2-1	40	35				40
試料 No. 2-2			20			
試料 No. 2-3				40		
試料 No. 2-4					35	
ポリエチレンワックス				40	20	20
ポリプロピレンワックス						
エルカ酸アミド	60	20				
ステアリン酸カルシウム			40	20		
ポリグリセリンモノステアレート		20			30	
ソルビタン脂肪酸エステル		20			10	
エレクトロストリッパーTS						40
テルペン樹脂			10			
BHT		5	30			
合成シリカ					5	

【0123】

\* \* 【表4】

有機媒質その他	実 施 例				
	12	13	14	15	16
試料 No. 3-1		20			
試料 No. 3-2			35		
試料 No. 4-1				40	
試料 No. 5-1					40
ポリエチレンワックス			25		20
ポリプロピレンワックス		20			
エルカ酸アミド		60			40
ステアリン酸カルシウム	10			60	
ポリグリセリンモノステアレート	25				
ソルビタン脂肪酸エステル	25				
エレクトロストリッパーTS			40		
テルペン樹脂					
BHT					
合成シリカ	5				

## 【0124】応用例1

メルトフローレートが1.5g/10min、及び密度が0.920g/ccの低密度ポリエチレン100重量部に、第5表に示す試料を添加し、押出機で150℃の温度で熔融混練後ペレダイスした。このペレットを押出機に供給し、熔融部160℃、ダイ170℃の条件下で厚さ50μmのフィルムにインフレーション製膜した。得られたフィルムについて次の物性を測定した。表5に結果を示した。

度; ASTM D1003に準拠

ブロッキング性; 2枚のフィルムを重ね、200g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ40℃で24時間放置後、フィルムのはがれ易さにより評価した。

◎ 抵抗なくはがれるもの

○ ややはがれにくいもの

△ はがれにくいもの

× 極めてはがれにくいもの

50 防曇性; 500mlのピーカーに50℃の温水

300ml入れてフィルムで覆い、50℃の恒温層に入れ、温度を一定化した後20℃の恒温層に移し6時間後のフィルム状態を観察し、防曇性として評価した。

◎ 透明で曇りが無い。

○ わずかに水滴がつく

△ 大きい水滴が付着し不透明である

× 細かい水滴が全面に付着し不透明である

スクラッチ性 ; 断面10×10cmのフィルムに10

kgの荷重をかけ3回擦り合わせた後のヘーズを測定 \*

\*し、擦り合わせ前後のヘーズの差から求めた。

表面抵抗の測定; JISK-6723に準じてヒューレッド・パッカー社製Resistance Meterを用い、RH50%、温度25℃で3日後、体積固有抵抗を測定した。尚、テストピースはTダイで厚さ0.7~0.8mmに成形したものを使用した。

【0125】

【表5】

No	配合剤	配合量(PHR)	ヘーズ(%)	ブロッキング性	防曇性	スクラッチ性	体積固有抵抗(Ω)
1	実施例1	1.5	7.2	◎	—	良好	$6.7 \times 10^{13}$
2	実施例4	1.3	6.9	◎	○~◎	良好	$5.7 \times 10^9$
3	実施例6	1.2	5.6	◎	—	良好	—
4	実施例10	1.2	5.3	◎	○	良好	$3.9 \times 10^{10}$
5	実施例12	1.2	5.5	◎	◎	良好	$5.9 \times 10^{10}$
6	実施例14	1.2	5.2	◎	○~◎	良好	$8.3 \times 10^9$
7	実施例16	1.2	5.5	◎	—	良好	$4.7 \times 10^{10}$
8	未添加	—	5.0	×	×	良好	$> 10^{15}$

【0126】応用例2

ポリプロピレン樹脂に第6表に示す試料を添加し、得られた配合組成物をTダイ押出成形により原反フィルムを得た。更に、この原反フィルムを縦6倍、横6倍に延伸※

※し、厚さ30μmのフィルムを製膜後、応用例1と同様にフィルムを評価した。結果を表6にまとめて示した。

【0127】

【表6】

No	配合剤	配合量(PHR)	ヘーズ(%)	ブロッキング性	防曇性	スクラッチ性	体積固有抵抗(Ω)
1	実施例2	0.4	3.2	◎	—	◎	$7.3 \times 10^{13}$
2	実施例5	0.4	2.7	◎	○~◎	◎	$4.1 \times 10^{10}$
3	実施例8	0.4	2.9	◎	—	◎	$7.3 \times 10^{13}$
4	実施例12	0.4	2.4	◎	◎	◎	$3.2 \times 10^{10}$
5	実施例13	0.4	2.1	◎	—	◎	—
6	未添加	—	1.8	×	—	—	—

【0128】応用例3

ポリプロピレン樹脂粉末100重量部に対して第7表に示した試料を添加し、1軸押出機を用いて、混練温度230℃で溶融混合してペレット化した。このペレットを用いて、同温度でTダイ成形により厚さ30μmの無延

伸フィルムを得た。得られたフィルムについて、応用例1と同様にフィルム評価を行ない、結果を表7に示した。

【0129】

【表7】



No	配合剤	配合量 (PBR)	ヘーズ (%)	ブロッキング性	防曇性	スクラッチ性	体積固有 抵抗( $\Omega$ )
1	実施例3	0.5	3.8	◎	—	◎	—
2	実施例6	0.5	3.3	◎	○～◎	◎	$2.9 \times 10^{10}$
3	実施例10	0.6	3.1	◎	○～◎	◎	$6.3 \times 10^{10}$
4	実施例12	0.6	3.4	◎	◎	◎	$5.7 \times 10^{10}$
5	実施例15	0.5	3.6	◎	—	◎	—
6	未添加	—	2.6	×	—	◎	—

## 【0130】

【発明の効果】本発明によれば、特定の多孔質球状シリカ乃至ケイ酸塩粒子に樹脂配合用有機成分を加え、これを粉粒体とすることにより、樹脂中への分散性と、配合効果の速効性と持続性との組み合わせとに優れていると共に、配合したフィルム等の成形体表面を傷つけないという耐傷性乃至擦傷性にも優れている。

【0131】即ち、本発明の樹脂用配合剤組成物を用いると、成形樹脂の摩耗傾向を防止し、樹脂中への均一、かつ一様に分散する特性を有することから、成形樹脂の物性を著しく向上させ、しかもフィルム成形においては最終フィルムにボイドを発生することなく、優れた透明

性を付与しうるアンチブロッキング用配合剤組成物及び繊維状成形においても配合剤の分散性に優れた樹脂組成物が得られる。

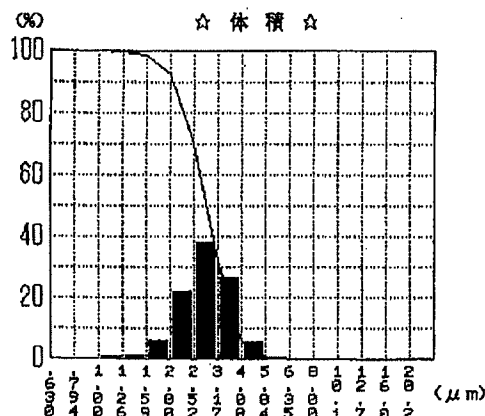
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明参考例1で得た、多孔質球状非晶質シリカの粒子構造を示す10000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明参考例5で得た、多孔質球状ケイ酸塩の粒子構造を示す10000倍の走査型電子顕微鏡写真である。

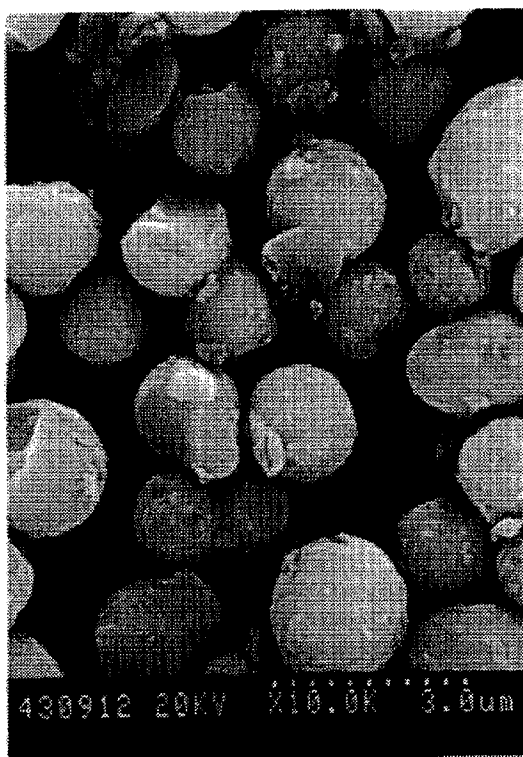
【図3】本発明参考例1で得た、多孔質球状非晶質シリカの体積基準の粒度分布曲線である。

【図3】



【図1】

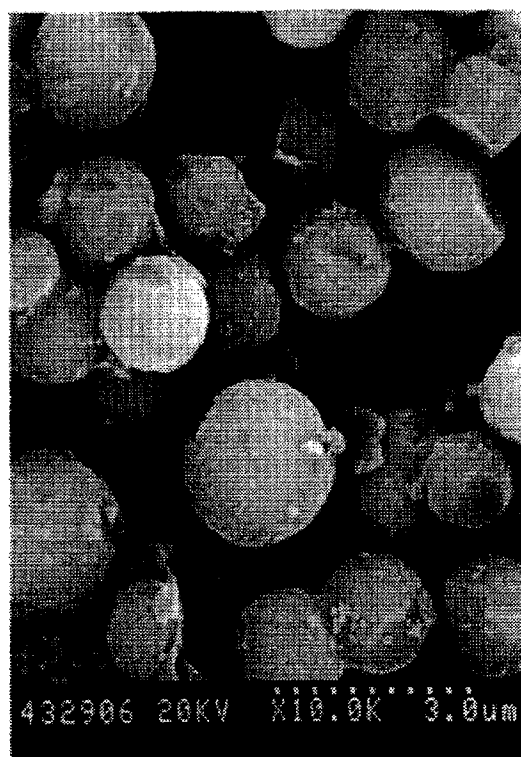
図面代用写真



写真

【図2】

図面代用写真



写真